

## ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА Zn-Ni-SiO<sub>2</sub>-ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА ЭЛЕКТРОЛИТ

С помощью рентгеноспектрального микроанализа и растровой электронной микроскопии обнаружено, что при воздействии рентгеновских лучей на электролит, содержащий наночастицы SiO<sub>2</sub>, осаждаются покрытия Zn-Ni-SiO<sub>2</sub>(X) с большим содержанием никеля, при этом наблюдается существенное изменение морфологии их поверхности – размер гранул заметно увеличивается от 0,2–0,5 мкм для исходного покрытия Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> до 0,5–1,0 мкм. При одинаковом времени осаждения толщина покрытий Zn-Ni-SiO<sub>2</sub>(X) составляет 20 мкм, а Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> на 30 % меньше. С помощью атомно-силовой микроскопии показано, что для Zn-Ni-SiO<sub>2</sub>(X) характерен более развитый рельеф поверхности. Наблюдаемые особенности морфологии поверхности покрытий могут быть связаны с тем, что добавка в электролит частиц SiO<sub>2</sub> предотвращает расслоение и оседание его компонентов, увеличение вязкости электролита. При воздействии рентгеновских лучей на электролит в результате радиолиза рост зародышей может происходить с большей скоростью, что может привести к формированию гранул сложной формы и большего размера.

**Ключевые слова:** электроосаждение; покрытия Zn-Ni-SiO<sub>2</sub>; элементный состав; морфология поверхности.

Using X-ray microanalysis and scanning electron microscopy Zn-Ni-SiO<sub>2</sub>-plating containing SiO<sub>2</sub> nanoparticles were studied. It was found that X-ray irradiation of the electrolyte leads to the increased Ni concentration in Zn-Ni-SiO<sub>2</sub>(X) films and the grain size is also increasing (the grain size is twice that in the unirradiated case). A thickness of Zn-Ni-SiO<sub>2</sub>(X) plating is 20 μm and a thickness of the Zn-Ni-SiO<sub>2</sub>-plating is about 15 μm. The surface morphology was studied using AFM method. It was shown that the observed features of the coatings surface morphology can be due to the fact that the additive nanoparticles SiO<sub>2</sub> in the electrolyte prevent delamination.

**Key words:** electroplating; Zn-Ni-SiO<sub>2</sub>-plating; composition; surface morphology.

Растущая необходимость улучшения функциональных свойств деталей привлекает внимание к электроосажденным Zn-Ni-покрытиям, которые получили широкое распространение в технике. Интенсивно разрабатываются новые методики электрохимического нанесения покрытий с использованием внешних воздействий (ультразвук, рентгеновское излучение и др.), посредством которых удастся значительно улучшать свойства изделий.

В последнее время наметился интерес к введению наночастиц в электрохимические покрытия [1–5], в результате чего заметно изменяются их структура, механические и защитные свойства. В качестве добавок используют наночастицы простых оксидов – SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> [1].

Внимание к покрытиям Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> связано с их достаточно широким использованием в аэрокосмической отрасли и морской промышленности из-за своих хороших эксплуатационных свойств: износостойкости и коррозионной стойкости.

Различие в химическом составе электролита, условиях и параметрах осаждения приводит к тому, что частицы SiO<sub>2</sub> по-разному могут включаться в матрицу, при этом наблюдается большой разброс свойств покрытий. Анализ работ [1–5] показывает, что механизм совместного осаждения покрытий Zn, Zn-Ni и частиц SiO<sub>2</sub> пока не выяснен. Процесс соосаждения связывают с тем, что отрицательно за-

ряженные частицы  $\text{SiO}_2$  – гидрофильные и всегда взаимодействуют с электролитом. Адсорбция ионов электролита на частицы и начальный поверхностный состав последних определяют заряд, который индуцирует двойной слой ионов электролита вокруг частицы. Такой двойной слой играет важную роль во взаимодействиях между частицами, а также между частицами и электродом. Ионы  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  должны окружать частицы  $\text{SiO}_2$ , чтобы дать им общий положительный заряд, что приводит к соосаждению на отрицательно заряженный катод.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния рентгеновских лучей на элементный состав и структуру Zn-Ni-покрытий, осажденных из слабокислого электролита, содержащего наноразмерные частицы  $\text{SiO}_2$  (образец Zn-Ni- $\text{SiO}_2(\text{X})$ ). В качестве контрольных образцов использовались покрытия (Zn-Ni- $\text{SiO}_2$ ), полученные без воздействия рентгеновских лучей на электролит.

#### Методика эксперимента

Формирование покрытий проводилось из электролита (pH = 4) на подложки из конструкционной углеродистой стали 08кп при плотности тока  $2 \text{ А/дм}^2$ . Источником лучей являлась рентгеновская трубка с молибденовым анодом ( $\lambda=0,708 \text{ \AA}$ ). В электролит состава:  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (25) +  $\text{ZnSO}_4$  (125) +  $\text{NiSO}_4$  (75) (г/л) вводился порошок  $\text{SiO}_2$  (1 г/л) с размером частиц около 10 нм.

Исследование морфологии поверхности электролитических покрытий осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP при нормальном падении пучка на поверхность образца и ускоряющем напряжении 20 кВ. Рентгеноспектральный микроанализ проводился с использованием энергодисперсионного SiLi-полупроводникового детектора фирмы Röntec (Германия). Изучение топографии поверхности покрытий производилось в контактном режиме с помощью атомно-силового микроскопа NT-206.

#### Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а, б, приведены микрофотографии поверхности покрытий. Для Zn-Ni- $\text{SiO}_2$  характерна гранулированная структура с размером гранул 0,2–0,5 мкм. Для покрытий, сформированных при воздействии на электролит рентгеновских лучей, наблюдается существенное изменение морфологии их поверхности: размер гранул заметно увеличивается и составляет 0,5–1,0 мкм, при этом крупные гранулы образованы в результате слипания более мелких. Состав поверхностного слоя покрытий Zn-Ni- $\text{SiO}_2(\text{X})$  отличается большим содержанием никеля (и меньшим – кислорода) по сравнению с Zn-Ni- $\text{SiO}_2$  (таблица).

Элементный состав покрытий и порошка (ат. %)

Образец	Zn	Ni	O	Fe	Si
Zn-Ni- $\text{SiO}_2$	72,7	1,9	25,1	0,3	–
Zn-Ni- $\text{SiO}_2(\text{X})$	81,7	6,3	12,0	–	–
Порошок	–	–	68,5	–	31,5

За одинаковое время осаждения толщина покрытий Zn-Ni- $\text{SiO}_2(\text{X})$  составляет 20 мкм, а Zn-Ni- $\text{SiO}_2$  на 30 % меньше (рис. 1, в, г). Структура покрытий однородная, вблизи подложки наблюдаются трещины (в большей степени для Zn-Ni- $\text{SiO}_2(\text{X})$ ).

С помощью атомно-силовой микроскопии установлено, что для Zn-Ni- $\text{SiO}_2(\text{X})$  характерен более разбитый рельеф и, как следствие, большая шероховатость поверхности. Средняя шероховатость поверхности  $R_a$  покрытий Zn-Ni- $\text{SiO}_2(\text{X})$  составляет 0,3 мкм и превышает среднюю шероховатость покрытий Zn-Ni- $\text{SiO}_2$  ( $R_a = 0,2$  мкм, рис. 2, а, б).

Наблюдаемые особенности морфологии поверхности покрытий могут быть связаны с тем, что добавка в электролит частиц  $\text{SiO}_2$  предотвращает расслоение и оседание его компонентов. В электролите находящиеся на поверхности частицы группы силанола ( $\text{SiOH}$ ) могут вступать во взаимодействие через водородные мостиковые соединения, при этом создается скелетная структура, которая вызывает увеличение вязкости электролита [6]. При воздействии квантов рентгеновского излучения на электролит в результате радиолитического роста зародышей может происходить с большей скоростью, что может привести к формированию гранул сложной формы и, как следствие, большего размера, т. е. действие рентгеновского излучения на электролит в процессе электроосаждения аналогично увеличению плотности тока. Можно предположить, что наличие трещин в покрытиях Zn-Ni- $\text{SiO}_2(\text{X})$  связано с напряжениями на границе «подложка – покрытие», обусловленными большей скоростью роста пленки.

\* \* \*

Таким образом, обнаружено, что при воздействии рентгеновских лучей на электролит, содержащий частицы  $\text{SiO}_2$ , осаждаются покрытия Zn-Ni с большим содержанием никеля по сравнению с покрытиями, полученными без воздействия рентгеновских лучей, с однородной структурой, отличающейся большим размером гранул и, как следствие, большей шероховатостью поверхности.

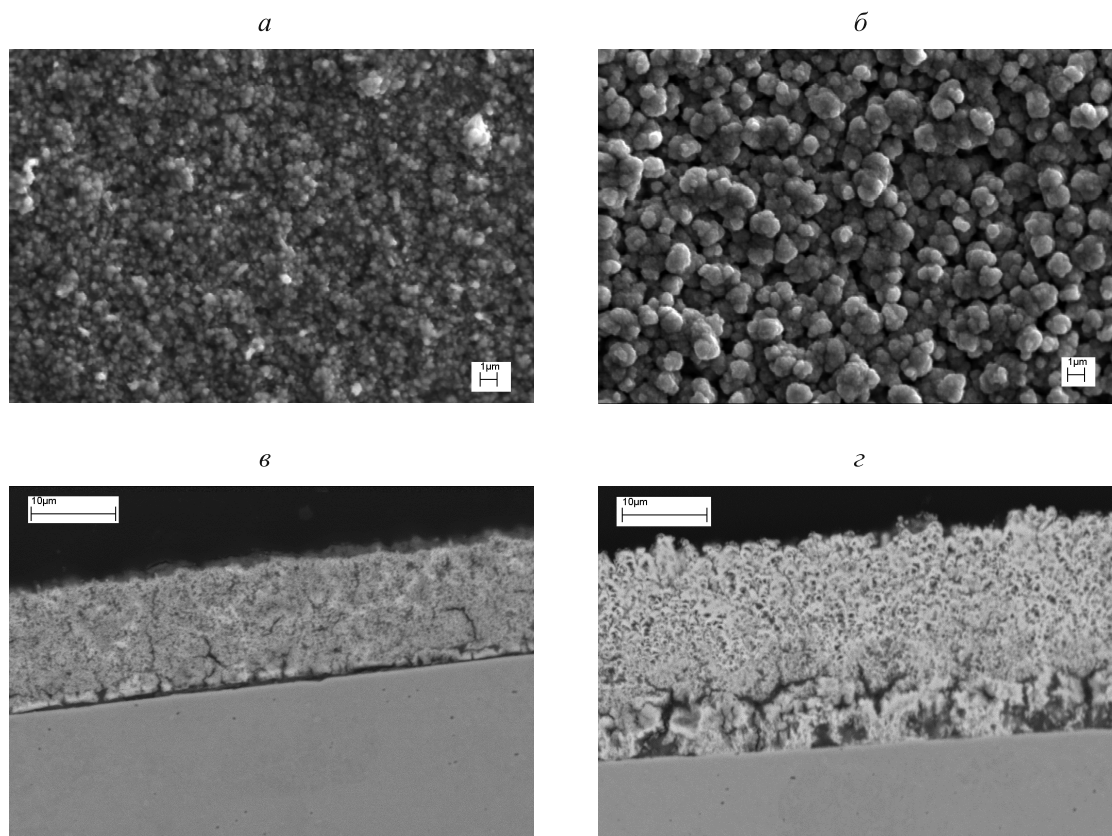


Рис. 1. Морфология поверхности и поперечное сечение покрытий  $\text{Zn-Ni-SiO}_2$  (а, в),  $\text{Zn-Ni-SiO}_2(\text{X})$  (б, г)

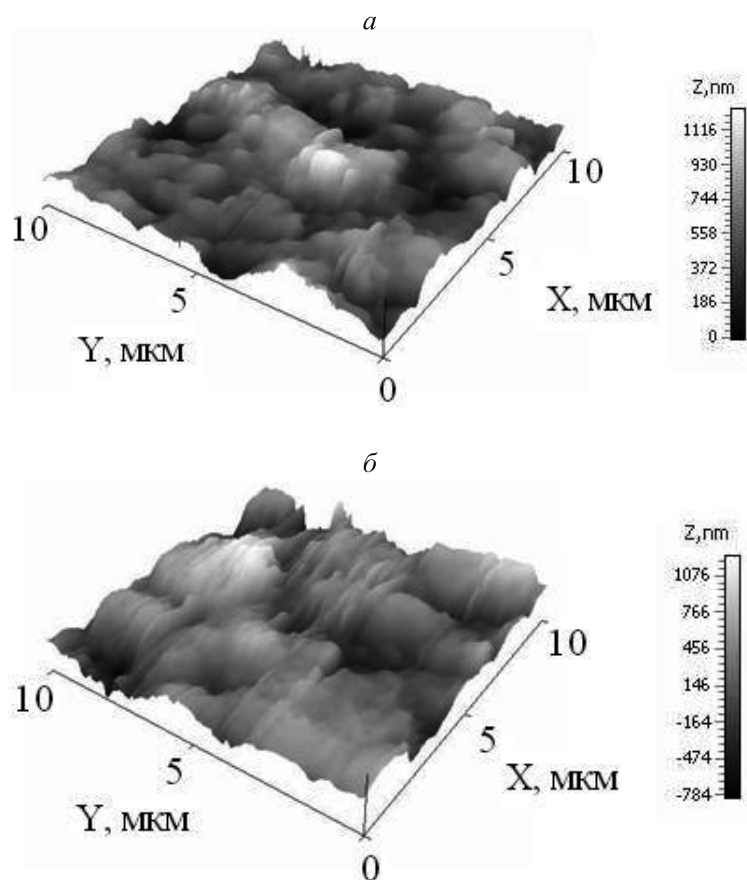


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности покрытий  $\text{Zn-Ni-SiO}_2$  (а) и  $\text{Zn-Ni-SiO}_2(\text{X})$  (б)

# БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Gomes A., Pereira I., Fernandez B., Pereiro R. Electrodeposition of Metal Matrix Nanocomposites: Improvement of the Chemical Characterization Techniques // *Advances in Nanocomposites – Synthesis, Characterization and Industrial Applications*. 2011. P. 503–526.
2. Kondo K., Ohgishi A., Tanaka Z. Electrodeposition of Zinc-SiO<sub>2</sub> Composite // *J. of the Electrochemical Society*. 2000. Vol. 147, № 7. P. 2611–2613.
3. Hino M., Hiramatsu M., Murakami K. Electroplated Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> Composite Coatings Treated with a Silane Coupling Agent to Replace Chromating // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2005. Vol. 18, № 3. P. 416–422.
4. Hammami O., Dhoubi L., Bercot P. Study of Zn-Ni Alloy Coatings Modified by Nano-SiO<sub>2</sub> Particles Incorporation // *Research Article, Hindawi Publishing Corporation International Journal of Corrosion Volume*. 2012. Article ID 301392. P. 1–8.
5. Kumarguru S. P., Veeraghavan B., Popov B. Development of an Electroless Method to Deposit Corrosion-Resistant Silicate Layers on Metallic Substrates // *J. of the Electrochemical Society*. 2006. Vol. 153, № 7. B253–B259.
6. Жуны А. Ю., Калугин О. Н. Определение скорости гелеобразования в системе SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O методом турбидиметрии // *Вісник Харківського національного університету. Хімія*. 2007. Вип. 15 (38), № 770. С. 251–262.

Поступила в редакцию 23.12.13.

**Наталья Ипполитовна Поляк** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики твердого тела.

**Анастасия Андреевна Солобай** – студентка 6-го курса физического факультета. Научный руководитель – Н. И. Поляк.

**Наталья Георгиевна Валько** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Гродненского государственного университета им. Янки Купалы.